

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-188052

(43)Date of publication of application : 04.07.2003

(51)Int.Cl.

H01G 9/028

H01G 9/00

H01G 9/052

(21)Application number : 2001-383331

(71)Applicant : NEC TOKIN TOYAMA LTD

(22)Date of filing : 17.12.2001

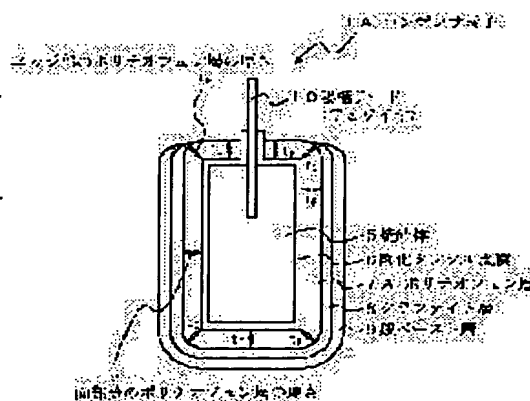
(72)Inventor : AOKI YUJI

KAWAI HARUHIRO

(54) SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide technique for manufacturing a conductive polymer layer in a single layer structure, further having a film thickness of 10 to 50 μm even at an edge where surfaces cross and also a portion of the surface other than the edge in a solid electrolytic capacitor using the conduction polymer layer formed by chemical oxidation polymerization reaction for solid electrolyte.

SOLUTION: In a process for forming a polythiophen layer 7A, a distribution state of the amount of adhesion of oxidizer on the outer surface of an anode body is controlled, the oxidizer being adhered to the anode body, thus controlling the thickness of the polythiophen layer 7A. The amount of adhesion of the oxidizer is controlled by controlling a drying speed when the anode body is dipped into an oxidizer solution and is dried after being pulled up. The drying speed of the oxidizer solution is controlled by changing at least one of temperature, humidity, wind velocity, and atmospheric pressure in drying.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

24.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-188052

(P2003-188052A)

(43) 公開日 平成15年7月4日 (2003.7.4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード^{*} (参考)H 0 1 G 9/028
9/00
9/052H 0 1 G 9/02
9/05
9/243 3 1 F
3 3 1 H
K
C

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-383331 (P2001-383331)

(22) 出願日 平成13年12月17日 (2001. 12. 17)

(71) 出願人 302005190

エヌイーシートーキン富山株式会社
富山県下新川郡入善町入膳560番地

(72) 発明者 青木 勇治

富山県下新川郡入善町入膳560番地 富山
日本電気株式会社内

(72) 発明者 川合 陽洋

富山県下新川郡入善町入膳560番地 富山
日本電気株式会社内

(74) 代理人 100071272

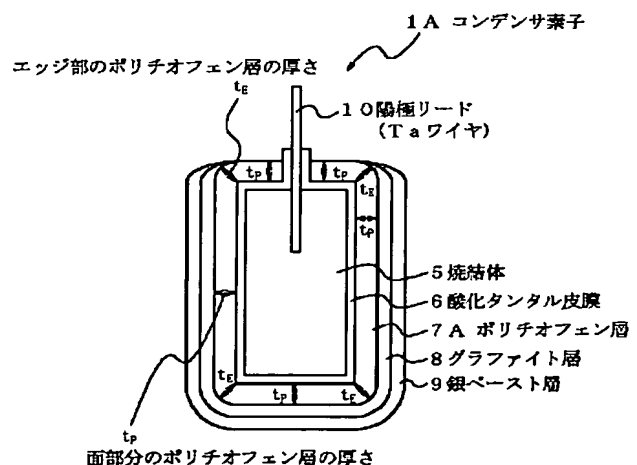
弁理士 後藤 洋介 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサ素子及びその製造方法並びに固体電解コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 固体電解質に化学酸化重合反応による導電性高分子層を用いた固体電解コンデンサにおいて、導電性高分子層を単層構造にし、しかも面と面が交わるエッジ部でも、それ以外の面の部分でも10～50 μ mの膜厚になるように形成する技術を提供する。

【解決手段】 ポリチオフェン層7Aを形成する過程で、陽極体に付着させる酸化剤の、陽極体の外表面における付着量の分布状態を制御することによって、ポリチオフェン層7Aの厚さを制御する。酸化剤の付着量の制御は、陽極体を酸化剤溶液に浸漬させ、引き上げたあと乾燥させるときの乾燥速度を制御することによって、制御する。酸化剤溶液の乾燥速度は、乾燥時の温度、湿度、風速、気圧の少くともひとつを変化させることによって、制御する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 弁作用金属の粉末を柱状体に成形し、焼結し、母材の弁作用金属の酸化皮膜を形成してなる陽極体と、前記酸化皮膜の表面に形成された導電性高分子の層とを含む固体電解コンデンサ素子において、前記導電性高分子の層はモノマーの化学酸化重合によって形成された単層構造のものであり、前記柱状体の外表面における厚さが $10\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする固体電解コンデンサ素子。

【請求項 2】 前記柱状体の各々の面が交わる部分における導電性高分子層の厚さと、それ以外の部分における導電性高分子層の厚さとの差異が $\pm 20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ素子。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の固体電解コンデンサ素子を製造する方法であって、弁作用金属の粉末を柱状体に成形し、焼結し、母材の弁作用金属の酸化皮膜を形成して陽極体を得る過程と、酸化剤とモノマーとの化学酸化重合反応により、前記酸化皮膜の表面に導電性高分子の層を形成する過程とを含む固体電解コンデンサ素子の製造方法において、前記導電性高分子の層を形成する過程で、前記陽極体に付着させる酸化剤の、陽極体の外表面における付着量の分布状態を制御することによって、前記陽極体の外表面に形成される導電性高分子の層の厚さを前記 $10\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下の範囲内に制御することを特徴とする固体電解コンデンサ素子の製造方法。

【請求項 4】 前記導電性高分子の層を形成する過程では、酸化剤を含む溶液中に陽極体を浸漬させ、引き上げ、乾燥して陽極体に酸化剤を付着させる酸化剤付着過程と、前記酸化剤を付着させた陽極体をモノマーを含む溶液中に浸漬させてモノマーを付着させる過程と、酸化剤とモノマーとを化学酸化重合反応させる過程とをこの順に行うことを少なくとも 1 回以上繰り返して行い、各々の前記酸化剤付着過程における乾燥の速度を制御することにより、前記陽極体の外表面における酸化剤の付着量の分布状態を制御することを特徴とする、請求項 3 に記載の固体電解コンデンサ素子の製造方法。

【請求項 5】 前記酸化剤付着過程における乾燥の速度 V を、前記酸化剤を含む溶液における、浸漬により陽極体に付着した重量に対する乾燥により 1 分間当りに減少する重量の％比で表したとき、 $0.1\text{wt}\%/\text{分} \leq V \leq 0.5\text{wt}\%/\text{分}$ とすることを特徴とする、請求項 4 に記載の固体電解コンデンサ素子の製造方法。

【請求項 6】 弁作用金属の粉末を柱状体に成形し、焼結し、母材の弁作用金属の酸化皮膜を形成して陽極体を得る過程と、前記陽極体を前記酸化剤を含む溶液中に浸漬させ、引き上げ、陽極体に付着した酸化剤を含む溶液の乾燥の速度 $V = \text{浸漬により陽極体に付着した重量} / \text{乾燥により 1 分}$

間当りに減少する重量が、 $0.1\text{wt}\%/\text{分} \leq V \leq 0.5\text{wt}\%/\text{分}$ となるように乾燥させ、モノマーを含む溶液中に浸漬させ、引き上げ、前記酸化剤とモノマーとを化学重合反応させることを少なくとも 1 回以上繰り返して、前記陽極体の外表面における厚さが $10\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下になるように、導電性高分子の層を形成する過程とを含む固体電解コンデンサ素子の製造方法。

【請求項 7】 前記陽極体に付着した酸化剤を含む溶液の乾燥の速度を、乾燥雰囲気温度、湿度、気圧及び風速により制御することを特徴とする、請求項 4 乃至 6 の何れか 1 項に記載の固体電解コンデンサ素子の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 に記載の固体電解コンデンサ素子に外部との接続のための陽極端子及び陰極端子を設け、外装を施してなる固体電解コンデンサであって、前記弁作用金属に Ta を用いたことを特徴とする固体電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解質に導電性高分子を用いた固体電解コンデンサとその素子及びそれらの製造方法に関し、特に、導電性高分子の層を化学酸化重合反応によって形成する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】この種の固体電解コンデンサの構造とその製造方法について、タンタル固体電解コンデンサを例にして説明する。一例のコンデンサの断面を示す図 3 を参照して、この図に示すタンタル固体電解コンデンサは、蓄電作用を行うコンデンサ素子 1 と、陽極端子 2 及び陰極端子 3 と、外装の樹脂 4 とからなっている。2つの端子 2、3 は、外部との電気的接続のためにコンデンサ素子 1 に取り付けられた端子であり、外装樹脂 4 はコンデンサ素子 1、陽極端子 2 及び陰極端子 3 を、上記陽・陰両端子の一部を除いて覆っている。

【0003】コンデンサ素子 1 は、焼結体 5 と、その焼結体 5 の表面に順次設けられた酸化タンタル皮膜 6、導電性高分子層 7、グラファイト層 8 及び銀ペースト層 9 と、焼結体 5 の一端面から導出されている陽極リード 10 とからなっている。

【0004】焼結体 5 は、金属タンタルの微粉末をプレス成形で円柱或いは角柱に成形し、焼結するなどして得た多孔質体であって、コンデンサの陽極に当るものである。酸化タンタル皮膜 6 は、焼結体 5 を陽極酸化して形成したもので、焼結体の母材である金属タンタルの酸化生成物（酸化タンタル： Ta_2O_5 ）の膜からなり、焼結体 5 の外表面のみならず、図示はできないが、内部の微細孔の表面も残るところなく覆っている。この酸化タンタル皮膜 6 は、コンデンサの誘電体である。陽極リード 10 は、コンデンサの陽極である焼結体 5 と外部との接続用端子である陽極端子 2 とを接続するものであ

て、焼結体 5 を作る際の、金属タンタル粉末を円柱又は角柱に成形するとき、同時に柱体の一底面にタンタルワイヤーを植え立てることで、製造の当初から焼結体 5 に植立されている。陽極端子 2 はこの陽極リード 10 に、例えば抵抗溶接或いはレーザー溶接などの方法で固着されている。尚、以下では、焼結体 5 と、酸化タンタル皮膜 6 と、陽極リード 10 とを合せたものを陽極体と呼ぶことがある。

【0005】上記酸化タンタル皮膜 6 を覆って設けられた導電性高分子層 7 は、固体電解質である。この導電性高分子層 7 の上には、更に、例えばグラファイト層 8 と銀ペースト層 9 とを積層したもののような導電体の層が形成されていて、上記導電性高分子層 7 と、グラファイト層 8 と、銀ペースト層 9 とでコンデンサの陰極となる導体層を構成している。そして、この陰極導体層の最外層に外部との接続用端子である陰極端子 3 が、導電性接着剤 11 など固着されている。

【0006】本発明との関連で上記導電性高分子層 7 の形成方法についていえば、導電性高分子層 7 は、例えばピロールのようなモノマーの電解酸化重合又は化学酸化重合によって形成される。どちらの形成方法にもそれぞれ特徴があるが、本発明は、化学酸化重合反応により導電性高分子層を形成する方法に係るものである。

【0007】導電性高分子層 7 を化学酸化重合反応によって形成する場合は、概略、以下のようにして形成する。すなわち、先ず、例えば上述したモノマーの溶液と、酸化剤溶液とを準備する。酸化剤溶液は、例えばドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄のような酸化剤を溶質とし、これを例えばエチルアルコールのような溶媒に溶解させることで得られる。そして、始めに、酸化タンタル皮膜 6 の形成までが済んだ陽極体を酸化剤溶液に浸漬させて、陽極体内部の微細孔の中まで酸化剤溶液を浸透させる。その後、陽極体を引き上げ、恒温槽内で温風を送るなどして乾燥させ、陽極体の外表面及び内表面（陽極体内の微細孔の表面）に酸化剤を付着させる。次に、上記酸化剤付着済みの陽極体をモノマー溶液に浸漬させ、モノマー溶液を陽極体内部に浸透させる。そして、陽極体を引き上げ、恒温槽内で温風を送るなどして熱を与えて化学酸化重合反応をさせる。この一連の操作により、陽極体の内表面、外表面に導電性高分子層 7 が形成される。

【0008】尚、通常、上述の酸化剤溶液への浸漬→引き上げ→乾燥→モノマー溶液への浸漬→化学酸化重合反応の一連の操作を 1 回行っただけでは十分な厚さの導電性高分子層が得られないので、所要の厚さになるまで数回、上記一連の操作を繰り返して行う。酸化剤溶液、モノマー溶液への浸漬の順序を上記述べたとは反対にして、先にモノマー溶液に浸漬、乾燥させ、そのあと酸化剤溶液に浸漬させ、化学酸化重合反応させるようにしても良い。

【0009】ところで、先に述べたように、導電性高分子層 7 は、その上のグラファイト層 8 や銀ペースト層 9 と共にコンデンサの陰極として作用する。従って、陰極の直列抵抗という点からすれば、薄いほうが好ましい。しかし一方で、導電性高分子層は、外装樹脂 4 からコンデンサ素子に加えられる機械的ストレスから素子を保護する働きもしている。この観点からは、ある程度以上の厚さでなければならない。すなわち、コンデンサ素子 1 は、外装樹脂 4 を形成するときの加熱や冷却、完成後のコンデンサを実装用基板にはんだ付けするときの急熱や急冷あるいは、実装後の実使用における環境の温度変化などに伴って膨張、収縮を繰り返す。そして、酸化タンタル皮膜 6 には、上記の膨張、収縮のたびに外装樹脂 4 から機械的ストレスが加わる。導電性高分子層 7 は、そのようなストレスを緩和して酸化タンタル皮膜 6 を保護する機能を持っている。従って、ある程度以上の厚さであることが必要である。

【0010】上に述べた導電性高分子層 7 の誘電体酸化皮膜保護作用と、そのために導電性高分子層 7 はある程度以上の厚さにしなければならないということは、例えば特開 2001-143968 号公報に記載されているように、既によく知られている。上記公報が開示する固体電解コンデンサにおいては、導電性高分子層 7 を化学酸化重合反応による単層構造のものにした場合、陽極体のコーナー部（陽極体において、陽極リード 10 の導出面と側面とが交わる辺を取りまく部分及び、もう一方の底面と側面とが交わる辺を取りまく部分）の導電性高分子層は、それ以外の平面の部分に比べて薄くしか形成されず、そのことが原因でコーナー部では誘電体酸化皮膜がストレスを受けやすいことに着目して、上記コーナー部の導電性高分子層の厚さを従来より厚くする工夫をしている。そのために、導電性高分子層を化学酸化重合反応による第 1 層目と、同じく化学酸化重合反応による第 2 層目からなる 2 層構造にすると共に、第 2 層目形成時の反応速度を第 1 層目形成時の反応速度より速くするようにしたり、更に、第 1 層目の形成に先立って予めプレ重合膜層を形成するようにして 3 層構造にし、プレ重合膜層形成時の反応速度を第 1 層目形成時の反応速度より速くするようにしている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 上述の特開 2001-143968 号公報に記載の導電性高分子層形成技術によれば、それまでの化学酸化重合反応による単層構造の導電性高分子層では陽極体のコーナー部の厚さはせいぜい 1~2 μm であつたところ、これを 5~100 μm に厚くできる。

【0012】しかしながら、上記公報記載の導電性高分子層形成方法においては、導電性高分子層を複層構造にするというだけでも構造や製造工程が複雑になるのに、その上に、第 2 層目形成時の反応速度が第 1 層目形成時

の反応速度より速くなるようにしなければならないので、製造条件の管理が難しくなり、場合によっては製造設備の新設や増強などが必要になる。

【0013】加えて、コーナー部の導電性高分子層こそ従来より厚くできはするものの、その他の部分の厚さについてはなんら考慮されていない。前述した通り、導電性高分子層 7 の厚さは、コンデンサの陰極における直列抵抗という点からは薄いほうが良く、一方、誘電体酸化皮膜保護効果という点からは厚いほうが好ましい。しかしながら、導電性高分子層が厚すぎる場合は、コンデンサ素子の外形寸法が大きくなるので、外装樹脂 4 の厚さが薄くなってクラックが生じやすくなり、信頼性が低下してしまう。はなはだしい場合は、素子が外装樹脂 4 から露出してしまい、コンデンサとして使いものにならなくなってしまう。上記公報に係る固体電解コンデンサにおいては、例えばその図 13 などに見られるように、導電性高分子層は、コーナー部に比べそれ以外の面の部分で厚く形成される傾向にある。従って、コーナー部の導電性高分子層がちょうど適当な厚さであれば、コーナー部以外の面の部分では厚くなり過ぎて、上述したような外装樹脂のクラックや外装樹脂からの素子露出の不良が発生しかねない。

【0014】本発明者らが、化学酸化重合反応による導電性高分子を固体電解質に用いたコンデンサについて、導電性高分子層の厚さとコンデンサの洩れ電流不良率及び外装樹脂 4 からの素子露出不良率の関係を調査した結果を図 4 に示す。図 4 において、洩れ電流不良率は、コンデンサ素子に外装樹脂 4 から加わる機械的ストレスが同じである場合に、酸化タンタル皮膜 6 に実際に加わるストレスは導電性高分子層 7 の厚さにどのように依存するか、つまり、導電性高分子層 7 のストレス緩和能力を表していると考えてよいのであるが、その漏れ電流不良率は、導電性高分子層 7 が薄ければ薄いほど、高い。言い換えれば、導電性高分子層 7 のストレス緩和能力が小さく、酸化タンタル皮膜 6 に大きいストレスが加わる。特に、導電性高分子層 7 の膜厚が $10\mu\text{m}$ 以下では、漏れ電流不良率が急激に増大する。一方、素子露出不良率は、導電性高分子層 7 が厚ければ厚いほど高く、特に、導電性高分子層 7 の膜厚が $50\mu\text{m}$ 以上では急増する。従って、導電性高分子層 7 の厚さは $10\sim 50\mu\text{m}$ の範囲であることが望ましいのであるが、上記公報記載の固体電解コンデンサでは、コーナー部以外の面の部分における導電性高分子層の厚さを規定していないので、上述のような素子露出の不良が発生する恐れがある。

【0015】後に明らかにするように、陽極体の外表面における導電性高分子層 7 の厚さの分布状態は、陽極体を酸化剤溶液から引き上げた後の乾燥の仕方によって大きく変わる。上記公報においてはコーナー部以外の面の部分の導電性高分子層の厚さに関する配慮は何もなされていないし、面の部分の導電性高分子層の厚さとコーナ

一部の導電性高分子層の厚さとを同時に制御しようとする考えも見られない。従って、せっかく導電性高分子層を 2 層又は 3 層の複層構造にし、構造も製造条件も複雑にするという代償を払って、コーナー部の導電性高分子層を従来より厚くしても、コーナー部以外の面の部分では導電性高分子層が厚くなりすぎて、上述のような外装樹脂のクラックや外装樹脂からの素子露出による信頼性の低下や良品率の低下が生じる可能性が大きくなってしまふ。

10 【0016】従って、本発明は、固体電解質に化学酸化重合反応による導電性高分子層を用いた固体電解コンデンサにおいて、導電性高分子層を単層構造で、しかも面と面の交界の部分でもそれ以外の部分でも $10\sim 50\mu\text{m}$ の膜厚になるように形成する技術を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の固体電解コンデンサ素子は、弁作用金属の粉末を柱状体に成形し、焼結し、母材の弁作用金属の酸化皮膜を形成してなる陽極体と、前記酸化皮膜の表面に形成された導電性高分子の層とを含む固体電解コンデンサ素子において、前記導電性高分子の層はモノマーの化学酸化重合によって形成された単層構造のものであり、前記柱状体の外表面における厚さが $10\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

30 【0018】上述の固体電解コンデンサ素子は、弁作用金属の粉末を柱状体に成形し、焼結し、母材の弁作用金属の酸化皮膜を形成して陽極体を得る過程と、酸化剤とモノマーとの化学酸化重合反応により、前記酸化皮膜の表面に導電性高分子の層を形成する過程とを含む固体電解コンデンサ素子の製造方法において、前記導電性高分子の層を形成する過程で、前記陽極体に付着させる酸化剤の、陽極体の外表面における付着量の分布状態を制御することによって、前記陽極体の外表面に形成される導電性高分子の層の厚さを前記 $10\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下の範囲内に制御することを特徴とする固体電解コンデンサ素子の製造方法により製造する。

【0019】

40 【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について、図面を参照して説明する。本発明の一実施例に係るタンタル固体電解コンデンサ素子の断面を示す図 1 と、従来の技術に係る一例のタンタル固体電解コンデンサの断面を示す図 3 とを比較して、どちらの図に示すコンデンサ素子も、固体電解質である導電性高分子の層 7 A、7 は化学酸化重合反応により形成した単層構造で、その点では同じである。しかし、本実施例に係るコンデンサ素子 1 A は、エッジ部の導電性高分子層 7 A の厚さ t_e とエッジ部以外の面の部分の導電性高分子層の厚さ t_f とが等しく、 $10\mu\text{m} \leq t_e = t_f \leq 50\mu\text{m}$ の範囲にある点に特徴がある。

【0020】ここで、本実施例に係るコンデンサ素子 1 A は、厚さ：1.5 mm、長さ：4 mm、幅：3 mm の直方体である。そして、導電性高分子層 7 A は、焼結体の 6 つの面の部分とそれら 6 つの面の交わりで作られる 12 のエッジ部の全ての部分で、10～50 μm の範囲の厚さであった。尚、以下では、柱体の全ての辺（角柱であれば 12 個の辺、円柱であれば 2 つの円周）を取りまく部分を指すときは「エッジ部」と称することにする。前述の特開 2001-143968 号公報における「コーナー部」と類似の概念であるが、上記公報における「コーナー部」が、角柱における側面どうしの交わりで作られる 4 つの辺を含むか否かが必ずしも明らかではないので、上記 4 つの辺も含むことを明確にするために、敢えて異なる用語を用いる。

【0021】本発明者らは、図 1 に示すタンタル固体電解コンデンサ素子を、以下のようにして作製した。先ず、従来公知の方法で、陽極体を形成する。すなわち、金属タンタルの粉末をプレス成形し、焼結して直方体（厚さ：1.5 mm、長さ：4 mm、幅：3 mm）の焼結体 5 を形成する。その場合、タンタル粉末のプレス成形の際、同時に、直方体の一つの底面に陽極リード 10 となるタンタルワイヤーを植え立てる。その後、陽極酸化を行って、焼結体の外表面及び内部の微細孔の表面に母材の金属タンタルの酸化皮膜 6 を形成して、陽極体を得る。

【0022】そして、上記酸化タンタル皮膜 6 の上に、化学酸化重合反応によって単層のポリチオフェンの層 7 A を形成する。この層が、導電性高分子層である。ポリチオフェン層 7 A の形成には、モノマー溶液にチオフェンを用い、ドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄をエチルアルコールに溶解させた液を酸化剤溶液に用いる。そして、始めに陽極体を上記酸化剤溶液に浸漬させ、引き上げ、温風を送風して乾燥させ、次いでモノマー溶液に浸漬させ、引き上げ、温風を送って熱を加え酸化重合させるという一連の操作を、ポリチオフェン層 7 A が目標の厚さになるまで繰り返す。

【0023】上述のポリチオフェン層 7 A の形成に先だって、本発明者らは、酸化剤の乾燥速度とポリチオフェン層の厚さとの関係を、陽極体のエッジ部とそれ以外の部分について調査した。そして、酸化剤溶液から陽極体を引き上げた後の乾燥速度を制御することで、陽極体のエッジ部におけるポリチオフェン層の厚さとエッジ部以外の部分に形成される厚さとの関係を制御できることを見出した。図 2 に、調査結果を示す。図 2 を参照して、横軸は酸化剤の乾燥速度 V を示す。乾燥速度は、 V = 陽極体に付着した酸化剤溶液の重量に対する、乾燥の進行に伴って減少する 1 分間当りの重量の比 ($\text{wt}\%/\text{分}$) で定義した値であり、酸化剤溶液中の溶媒の蒸発速度に他ならない。縦軸はポリチオフェン層 7 A の厚さ (μm) を示す。黒丸の実線がエッジ部における厚さを

示し、乾燥速度 $V = 0.3 \text{ wt}\%/\text{分}$ 当りにピークを持つ、すその広がった山形の曲線を描いている。白丸の破線はエッジ部以外の面の部分における厚さを示し、乾燥速度 V の増加に伴って単調に増加していった飽和傾向を示す曲線を描く。そして、乾燥速度 V が約 $0.4 \text{ wt}\%/\text{分}$ より遅いとき（グラフ上で、左側）は、エッジ部のポリチオフェン層の厚さがそれ以外の部分より厚く、一方、乾燥速度 V が上記 $0.4 \text{ wt}\%/\text{分}$ より早いとき（同、右側）では、エッジ部の厚さがそれ以外の面の部分より薄くなっている。

【0024】ポリチオフェン層 7 A の厚さが上述のような曲線形状となる理由は、以下のように考えられる。すなわち、これまで、本発明者らは、酸化剤が未乾燥の場合について、この場合でも導電性高分子層は形成できるものの、陽極体表面には定着しないのでコンデンサ素子としては使えないこと、従って、固体電解質としての導電性高分子層の形成における要点は、酸化剤を陽極体表面で十分乾燥させ、定着させることで導電性高分子層を陽極体表面に定着させる点にあることを経験している。陽極体の外表面に形成される導電性高分子層の厚さは、陽極体に定着させた酸化剤の量に依存する。次に、一般的に、酸化剤溶液の溶媒には、例えばエチルアルコールのような有機溶媒が使用されていて、陽極体を酸化剤溶液に浸漬して引き上げた直後は、エッジ部に比べそれ以外の面の部分に多くの溶液が付着しており、乾燥、酸化剤の析出は、液の付着量の少ないエッジ部から始まる。

【0025】そこで、先ず、乾燥速度 V が遅い場合を考えると、この場合は、溶媒がゆっくり蒸発してゆくことから、乾燥が遅れる面の部分の未乾燥の液が乾燥の進んだエッジ部に引き寄せられてゆき、結局、乾燥が終わった後では、エッジ部への酸化剤の付着量のほうが面の部分への付着量より多くなっている。そして、この酸化剤の付着量の違いが、導電性高分子層の厚さの違いとなって現れる。これが、図 2 に示すグラフにおける、乾燥速度 V が $0.4 \text{ wt}\%/\text{分}$ 以下の領域である。

【0026】一方、乾燥速度 V が速いときは、溶媒がすばやく蒸発してしまい、面の部分の液がエッジ部へ引き寄せられていく暇がないので、乾燥後の陽極体への酸化剤の付着状態は、酸化剤溶液から引き上げた直後の陽極体の、各部位への酸化剤溶液の付着状態をそのまま反映したものになる。つまり、エッジ部への酸化剤の付着量のほうが面の部分への付着量より少なくなり、導電性高分子層もエッジ部のほうが薄くなる。これが、図 2 に示すグラフにおける、乾燥速度 V が $0.4 \text{ wt}\%/\text{分}$ 以上の領域である。

【0027】なお、乾燥速度がある限度を越えて遅くなる ($V = 0.3 \text{ wt}\%/\text{分}$ 以下) と、陽極体の表面が濡れたままで乾燥しないので、形成された導電性高分子はエッジ部でも平面部でも定着しにくくなって薄くなり、さらに遅い場合 ($V = 0.1 \text{ wt}\%/\text{分}$ 以下) では、殆

ど形成されなくなる。一方、乾燥速度が十分速い場合 ($V=0.7 \text{ wt\%/分}$ 以上) では、エッジ部、平面部とも陽極体に付着する液量で決まる飽和傾向を示す。

【0028】以上の結果から、酸化剤溶液の乾燥速度 V を 0.4 wt\%/分 近辺にすれば、エッジ部のポリチオフェン層の厚さとそれ以外の部分の厚さとを同一にすることができる。酸化剤の乾燥速度 V は、乾燥時の湿度、温度、風速及び気圧によって制御できる。本実施例では、温度：25℃、湿度：60%RH、風速：0.5m/s、気圧：1気圧の条件で、酸化剤の乾燥を行った。

【0029】図2に示す調査結果によれば、酸化剤溶液の乾燥速度 V が正確に 0.4 wt\%/分 でなくても、 $V=0.1 \sim 0.5 \text{ wt\%/分}$ の範囲内に制御すれば、陽極体の外表面上のポリチオフェン層全体の厚さを10～50μm以内に収めることができる。このとき、エッジ部におけるポリチオフェン層の厚さ t_e と面の部分の厚さ t_f とは、乾燥速度 V を変えることによって、エッジ部のほうを厚くするようにも、平面部分のほうを厚くするようにも、どちらにでもできるが、両方の厚さの差 Δt は、乾燥速度 $V=0.5 \text{ wt\%/分}$ のとき最大で、 $t_f=50 \mu\text{m}$ 、 $t_e=30 \mu\text{m}$ 、 $\Delta t=20 \mu\text{m}$ であった。

【0030】乾燥速度 V は、温度、湿度、風速、気圧によって制御するが、上述した数値に限定する必要はない。温度、湿度、風速、気圧の4要因を変化させるということは、陽極体の表面における溶媒の蒸気圧を変化させて酸化剤溶液の乾燥速度 V を制御するというものであるから、乾燥速度 V が $0.1 \sim 0.5 \text{ wt\%/分}$ の範囲内なるようにできさえすれば、上記4要因の数値を固定すべき必然性はない。また、上記4要因を変化させる場合でも、どの要因を変化させてもよい。更には、一つの要因に限らず、いくつかの複数の要因を組み合わせるようによい。

【0031】なお、本実施例は、モノマー及び酸化剤溶液に、それぞれチオフェン及びドデシルベンゼンスルホン酸第二鉄のエチルアルコール溶液を用いた例であるが、例えばピロールのような他のモノマーや、例えばドデシルベンゼン第二銅、ブチルナフタレンスルホンサン

第二鉄あるいはブチルナフタレンスルホンサン第二銅のような他の酸化剤を用いた場合でも本実施例と同様の作用効果が得られることを確認した。

【0032】尚また、本実施例は、タンタル固体電解コンデンサに本発明を適用した例であるが、タンタル以外の例えばアルミニウムのような他の弁作用金属を用いたコンデンサ素子に適用して、本実施例と同様の作用効果を得ることができることは、明らかであろう。

【0033】

10 【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、固体電解質に化学酸化重合反応による導電性高分子層を用いた固体電解コンデンサにおいて、導電性高分子層を単層構造にし、しかも面と面の交わりの部分とそれ以外の部分とで均等に、10～50μmの膜厚に形成できるようにすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係るタンタル固体電解コンデンサ素子の断面図である。

20 【図2】酸化剤の乾燥速度と導電性高分子層の厚さとの関係を、陽極体のエッジ部とそれ以外の部分とについて示す図である。

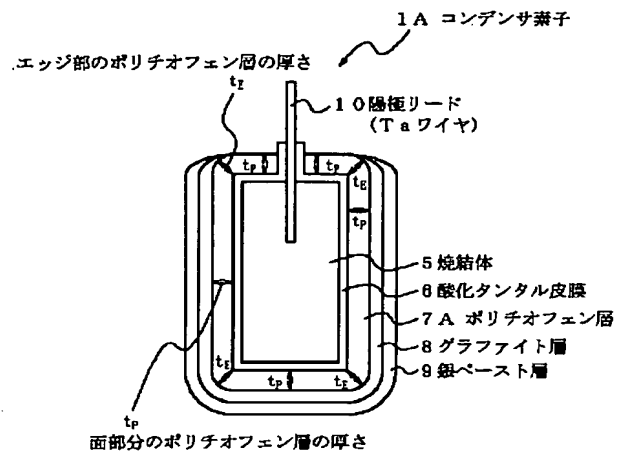
【図3】従来の技術に係る固体電解コンデンサの断面図である。

【図4】導電性高分子層の厚さと漏れ電流不良率及び素子露出不良率の関係を示す図である。

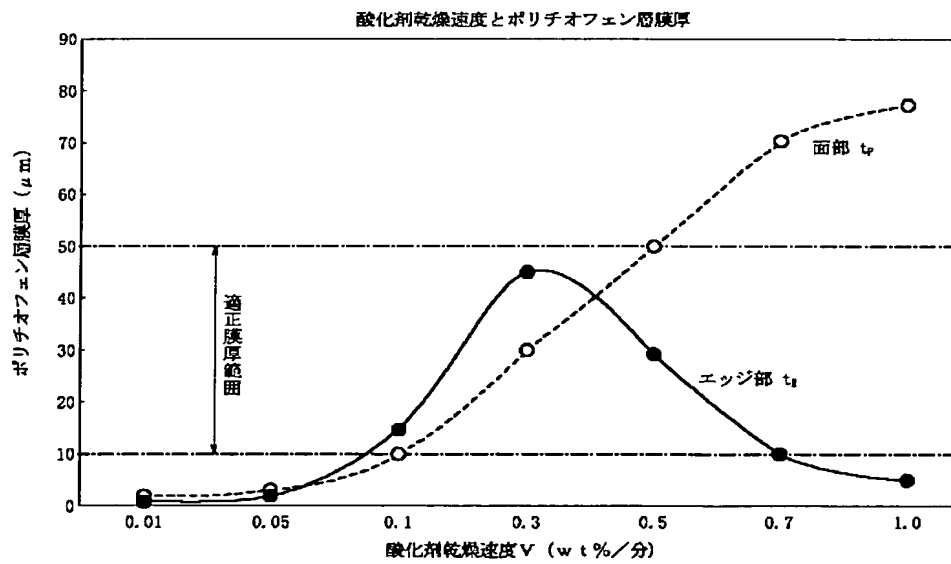
【符号の説明】

- 1 A コンデンサ素子
- 2 陽極端子
- 3 陰極端子
- 4 外装樹脂
- 5 焼結体
- 6 酸化タンタル皮膜
- 7 A 導電性高分子層
- 8 グラファイト層
- 9 銀ペースト層
- 10 陽極リード
- 11 導電性接着剤

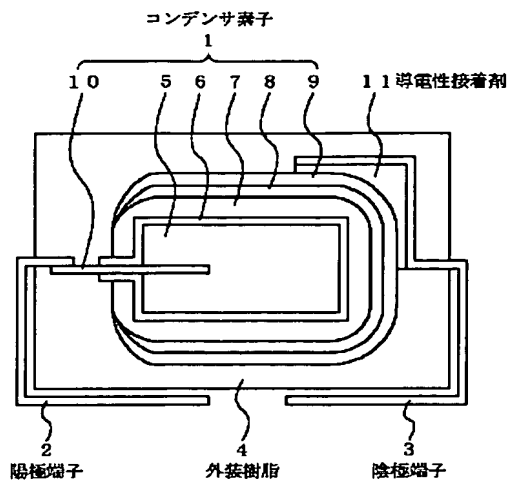
【図1】



【図2】



【図3】



- 5 焼結体
- 6 酸化タンタル皮膜
- 7 導電性高分子層
- 8 グラファイト層
- 9 銀ペースト層
- 10 陽極リード(Taワイヤ)

【図4】

